



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнит льное к авт. свид-ву -

(22) Заявлен 24.12.75 (21) 2304651/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.09.80, Бюллетень № 36

Дата опубликования описания 30.09.80

(1) 767104  
THE PATENT OFFICE

25 FEB 1981

SCIENCE  
REFERENCE LIBRARY

(51) М. Кл.

C 07 D 303/30  
C 08 K 5/15

(53) УДК 547.27  
678.643  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

О.П. Гаерилова, Л.М. Маркелова, Н.А. Недоля, Н.А. Никитина,  
Х.Х. Нурксе, Г.В. Петров, Э.Э. Райдмаа, Л.Я. Раппопорт,  
И.И. Тростянская, Б.А. Трофимов, С.Л. Фиговский  
и В.А. Цитохцев

(71) Заявитель

(54) ДИГЛИЦИДИЛОВЫЕ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ЭФИРЫ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАСТИК, ГЕРМЕТИКОВ  
И ПОКРЫТИЙ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

2

Изобретение относится к неописанным в литературе диглицидиловым ацетальсодержащим эфирам ароматических диолов и к новому способу их получения.

Предложенные соединения могут быть использованы в качестве связующего для получения полимерных мастик, герметиков и покрытий.

Известны диглицидиловые эфиры дифенилолпропана или алкилрезорцинола, которые используются в качестве связующего для получения полимерных герметиков, покрытий [1].

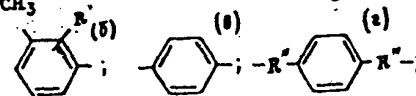
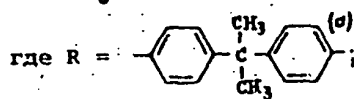
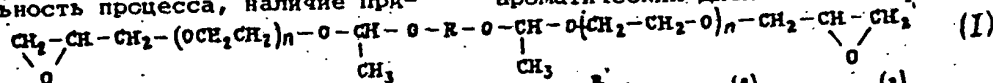
Известные диглицидиловые эфиры бисфенолов и дифенолов получают путем взаимодействия бисфенолов или дифенолов с избытком бифункционального эпоксидного соединения, в частности эпихлоргидрина, в щелочной среде при повышенной температуре [2].

Недостатками способа является длительность процесса, наличие при-

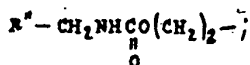
месей (NaCl, эпихлоргидрина) в конечном продукте, что требует длительной очистки, наличие значительного количества сточных вод, специальные условия работы с высокотоксичным эпихлоргидрином.

Однако для выполнения этой функции известные диглицидиловые эфиры не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к связующим указанного назначения, так как при отверждении их аминами эти соединения дают трехмерностные жесткие и прочные полимеры.

С целью расширения ассортимента диглицидиловых эфиров, которые обладают улучшенными свойствами по сравнению с известными и могут быть использованы в качестве связующего для получения полимерных мастик, герметиков и покрытий, предлагают диглицидиловые ацетальсодержащие эфиры ароматических диолов общей формулы

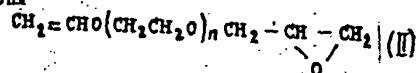


R' - низший алкил;

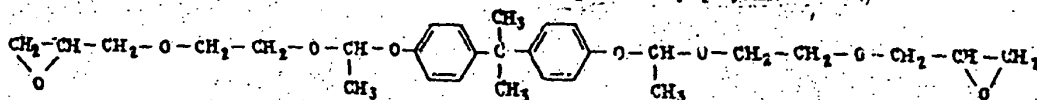


n - 1-3.

Диглицидиловые эфиры формулы I получают взаимодействием бис- или дифенола с винилглицидиловым эфиром формулы



где n имеет указанное значение, при температуре 20-50°C в присутствии органической перфторкислоты в качестве катализатора.

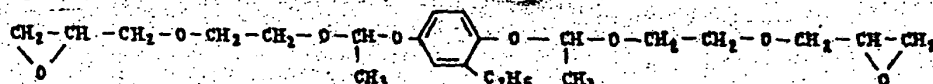


В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 22,8 г дифенилолпропана и 31,8 г винилглицидилового эфира этиленгликоля. При 20°C вводят 0,09 г CF<sub>3</sub>COOH. Температура реакции поднимается за счет саморазогрева до 80°C. Процесс взаимодействия ведут 10 мин, после чего вводят 0,09 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий глицидиновый эфир имеет характеристики, представленные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
C	62,3	62,9
H	7,4	7,8
Содержание эпоксидных групп, %	16,0	17,4



В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 21,8 г винилглицидилового эфира этиленгликоля и растворяют в нем 10,2 г смеси алкилрезорцинов, содержащих 23% групп OH. При 25°C вводят 0,15 г CF<sub>3</sub>COOH. Температура поднимается до 64°C. Процесс ведут 40 мин при 30°C, после чего вводится 0,1 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий глицидиловый эфир имеет характеристики, представленные в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
C	56,9	57,2
H	8,0	8,4
Содержание эпоксидных групп, %	18,1	20

Выход целевого продукта составляет до 98%.

Предлагаемый способ осуществляет-ся в течение 3-40 мин в зависимости от используемого бисфенола и катализатора. По окончании процесса катализатор нейтрализуют третичным амином.

Процесс по такому способу можно вести как периодически, так и в установках непрерывного действия. Получение подобных соединений в условиях предлагаемого способа не было известно.

Пример 1. Получение 4,4-бис-метилацетальэтоксиглицидилдифенилпропана формулы

15

Продолжение табл. 1

	1	2	3
Содержание винильных групп, %		0,00	0,00
Содержание OH-групп, %		0,07	0,00
Молекулярный вес		497	503
Выход продукта, г		54	
Выход продукта, %		98	
Вязкость при 25°C, П		80	
Температура стеклования, °C		-72	

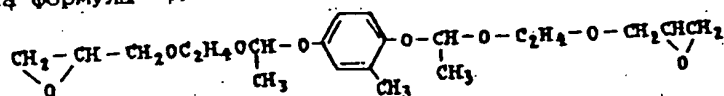
Пример 2. Получение 1,3-бисметилацетальэтоксиглицидил-5-этилбензола формулы

40

Продолжение табл. 2

	1	2	3
Содержание винильных групп, %		0,00	0
Содержание гидроксильных групп, %		0,12	0
Молекулярный вес		362	-
Вязкость при 25°C, П		11	
Выход продукта, г		31,5	
Выход продукта, %		99	
Температура стеклования, °C		-75	

Пример 3. Получение 1,3-бис-метилацетальэтоксиглицидил-5-метилбензола формулы

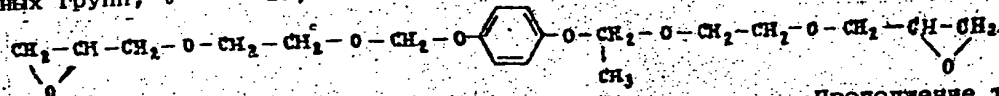


В колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г 5-метилрезорцина, в 25,6 г винилглицидилового эфира этиленгликоля. При 20°C вводят 0,2 г C<sub>2</sub>F<sub>7</sub>COOH. Температура поднимается до 78°C. Процесс ведут 15 мин при 20°C, после чего в систему подают 0,2 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий эпоксидный олигомер на основе алкилрезорцинов имеет характеристики, представленные в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
С	55,0	55,4
Н	7,2	7,8
Содержание эпоксидных групп, %	22,3	23

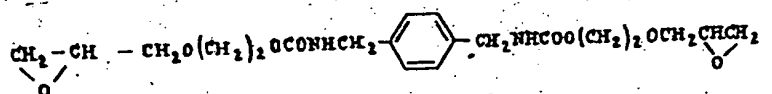


В колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 11 г гидрохинона в 31,7 г винилглицидилового эфира этиленгликоля. При 20°C вводят 0,16 г C<sub>2</sub>F<sub>7</sub>COOH. Температура поднимается до 80°C. Процесс ведут 30 мин без обогрева, после чего вводят 0,1 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий глицидильный эфир имеет характеристики, представленные в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
С	53,8	54,4
Н	7,8	8,04
Содержание эпоксидных групп, %	21,3	22



В колбе, снабженной мешалкой и термометром, при 80°C растворяют 32,7 г гликолькарбоната в 43,8 г винилглицидилового эфира диэтиленгликоля, смесь охлаждают до 50°C и вводят 0,2 г C<sub>2</sub>F<sub>7</sub>COOH. Температура смеси поднимается до 90°C. Процесс

Продолжение табл. 3

	1	2	3
10	Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
	Содержание OH-групп, %	0,1	0,00
15	Молекулярный вес	392	398
	Выход продукта, г	33,5	
20	Выход продукта, %	98	
	Вязкость при 25°C, П	8	
25	Температура стеклования, °C	-79	

Пример 4. Получение 1,4-бис-метилацетальэтоксиглицидилбензола формулы

Продолжение табл. 4

	1	2	3
35	Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
	Содержание гидроксильных групп, %	0,05	0,00
40	Молекулярный вес	380	370
	Выход, г	42,6	
	Выход продукта, %	98	
45	Вязкость при 25°C, П	50	
50	Температура стеклования, °C	-69	

Пример 5. Получение диметилацетальэтоксиглицидилдиэтиленгликолькарбамата п-ксилилена формулы

ведут 10 мин без обогрева, после чего в реакционную смесь вводят 0,2 мл триэтиламина. Полученный ацетальсодержащий на основе гликолькарбоната целевой продукт имеет характеристики, представленные в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Наименование	Найдено	Вычислено
Содержание, %		
С	51,7	52
Н	7,2	7,7
Содержание эпоксидных групп, %	4,1	4,7
Содержание винильных групп, %	10,9	11,5
Содержание ОН-группы, %	0,00	0,00
Молекулярный вес	675	674
Выход продукта, г	76,3	
Выход продукта, %	98	
Вязкость при 60°C, П	110	
Температура стеклования, °C	-78	

П р и м е р 6. Получение 4,4-бис-метилацетальдиэтоксиглицидилдифенилпропана формулы I, в которой R = а, n = 2.

В колбу, снабженную мешалкой и термометром загружают 22,8 г дифенилпропана и 41,4 г винилглицидилового эфира диэтиленгликоля. При 20°C вводят 0,11 г CF<sub>3</sub>COOH. Температура реакции самопроизвольно поднимается до 80°C. Процесс ведут в течение 10 мин, после чего вводят 0,11 мл триэтиламина.

Выход 64 г.

Полученный 4,4-бис-метилацетальдиэтоксиглицидилдифенилпропан имеет характеристики, представленные в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
С	64,9	65,2
Н	7,5	8,0
Содержание эпоксидных групп, %	11,0	11,8
Содержание винильных групп, %	0,00	0,00

Продолжение табл. 6

1	2	3
Содержание ОН-групп, %	0,10	0,00
5 Молекулярный вес	529	540
Вязкость при 25°C, П	9	
10 Температура стеклования, °C	-75	

П р и м е р 7. Получение 4,4-бис-метилацетальтриэтоксиглицидилдифенилпропана.

Аналогично условиям примера 1 смешивают 22,8 г дифенилпропана, 53,3 г винилглицидилового эфира триэтиленгликоля и 0,15 г CF<sub>3</sub>COOH. Процесс ведут в течение 20 мин, после чего вводят 0,15 мл триэтиламина.

20 Выход 76 г.

Полученный 4,4-бис-метилацетальтриэтоксиглицидилдифенилпропан имеет характеристики, представленные в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Наименование	Найдено	Вычислено
30		
Содержание, %		
35 С	50,1	50,6
Н	7,9	7,6
Содержание эпоксидных групп, %	11,7	12,5
40 Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
Содержание ОН-групп, %	0,15	0,00
45 Молекулярный вес	557	570
Вязкость при 35°C, П	9	
50 Температура стеклования, °C	-70	

Наличие в молекуле предложенных соединений ацетальных звеньев обеспечивает увеличение эластичности полимерных материалов на их основе, их относительное удлинение при разрыве составляет от 20 до 200%.

Введение эфиров формулы I в промывленные смолы на основе бис- и дифенолов (ЭД-22, ЭИС-1) в количестве 20-40% позволяет также увеличить и ударостойкость полимерных композиций. Для испытаний изготовлены образцы мастик, содержащие в качестве связу-

ющего промышленные смолы ЭД-20 и ЭИС-1 и предложенные эфиры (смола ЭД-В-15,5 - соединение формулы I, где  $R = a$ , смола ЭИС-В-22,3 - соединение формулы I, где  $R = b$  при  $R' = CH_3$ , в качестве наполнителя маршалит - 140 вес.ч. в качестве отвердителя - ксиллендиамин, в стехиометрическом соотношении.

Образцы изготавливались в лопастном смесителе в течение 12 мин при 20°C и выдерживались в течение 30 суток при 20±2°C.

Сравнительные данные по эластичности полимерных композиций на основе предложенных и известных связующих представлены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

№ пп	Показатели	Вид связующего			
		эпоксидная диановая смола ЭД-20 известная	эпоксидная алкилрезорциновая смола ЭИС-1 известная	ЭД-В-15,5 предложенная	ЭИС-В-22,3 (предложенная)
1	Предел прочности при растяжении, МПа*	20,6	18,2	29,8	26,7
2	Относительное удлинение при разрыве, %	0,39	0,34	19,3	19,8
3	Внутренние напряжения при твердении на бетонной подложке, МПа	3,9	4,1 3,9	0,35	0,45
4	Износ струей абразива, см <sup>3</sup> /мин	0,46	0,51	0,22	0,27
5	Водопоглощение за 24 ч, %	0,30	0,25	0,35	0,35
6	Удельная ударная вязкость, КПа/м	4,1	3,7	18,8	18,3

П р и м е ч а н и е. МПа - определение методом Паскаля.

Данные по ударостойкости композиций на основе известных связующих с введением предлагаемых (смола ЭД-В-15,5 и смола ЭИС-В-22,3) и композиций на основе известных эпоксидных олигомеров без добавки предлагаемых представлены в табл. 9.

В качестве отвердителя был взят ксиллендиамин в стехиометрическом соотношении. Режим отверждения композиций аналогичен указанному: выдерживание 30 суток, при 20±2°C.

Состав 1, вес.ч.:

Смола ЭД-20	100
Маршалит	140

Состав 2, вес.ч.:

Смола ЭД-20	70
Смола ЭД-В-15,5	30
Маршалит	140

Удельная ударная вязкость состава 1-3,9, состава 2 - 11,4 КПа/м.

Состав 3, вес.ч.:

Смола ЭИС-1	100
Маршалит	140

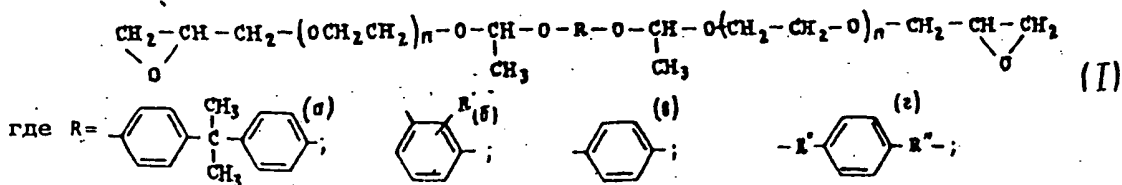
Состав 4, вес.ч.:

Смола ЭИС-1	60
Смола ЭИС-В-22	3-40
Маршалит	140

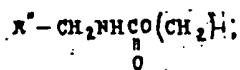
то увеличение ударостойкости композиций.

Таким образом, с введением предлагаемых эфиров формулы I, имеет мес-

1. Диглицидиловые ацетальсодержащие эфиры ароматических диолов общей формулы

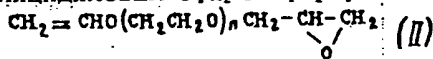


$R'$  - нижший алкил



n - целое число 1-3,  
в качестве связующего для получения  
полимерных, мастик, герметиков и по-  
крытий.

2. Способ получения диглицидиловых ацетальсодержащих эфиров ароматических диолов по п.1, отличающийся тем, что бисфенол или дифенол подвергают взаимодействию с винилглицидиловым эфиром формулы



15 где  $n$ -имеет указанное значение, при температуре 20-50°C в присутствии органической перфторкислоты в качестве катализатора с последующим выделением целевого продукта.

20

Источники информации,  
принятые во внимание при экспертизе

1. Благонравова А.А. и др. "Лако-  
25 вые эпоксидные смолы", М., "Химия",  
1970, с. 60.

2. Патент США № 2585115,  
кл. 260-47.1, опублик. 1945.

Редактор Т.Никольская

Заказ 7127/20 Тираж 495 Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Філіал ППФ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

1/7/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003164553

WPI Acc No: 81-25095D/198114

Prodn. of thermostable polyepoxy resins - from  
4,4'-dioxydiphenyl-sulphone and vinyl-glycidyl diether of glycol in  
presence of perfluoro-carboxylic acid

Patent Assignee: AS SIBE IRKUT ORGAN (ASII-R)

Inventor: KHILKO M Y A; NEDOLYA N A; TROFIMOV B A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
SU 751811	B	19800907					198114 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2570025 A 19780120

Abstract (Basic): SU 751811 B

Thermostable epoxy resins are obt'd. by reacting  
4,4'-dihydrooxydiphenyl -sulphone or its derivs. with vinyl-glycidyl  
ether of glycol in the presence of a perfluoro- carboxylic acid as  
catalyst.

The method is simpler than prior art, requiring only one step, and  
increases the elasticity of materials made from the resulting resin.

A typical process is carried out in the presence of 0.2-0.3 wt.%  
catalyst and acetone as solvent. Yields are quantitative. A typical  
reaction time is 30-40 mins.

Derwent Class: A21

International Patent Class (Additional): C08G-059/02

Translated from Russian by  
SCIENTIFIC TRANSLATION SERVICES  
411 Wyntre Lea Dr.  
Bryn Mawr, PA 19010

**Union of Soviet Socialist Republics**

**USSR State Committee on Inventions and Discoveries**

**DESCRIPTION OF AN INVENTION  
WITH CERTIFICATE OF INVENTION**

(61) Pending on Inventor's Certificate: -

(22) Application Date: 12/24/1975 (21) 2304651/23-04  
with Application No. - attached

(23) Priority: -  
Published: 09/30/1980. Biulleten' No. 36  
Date of Publication of the Specification: 09/30/1980

(11) **767104**

(51) Int. Cl.<sup>67</sup>  
C 07 D 303/30  
C 08 K 5/15

(53) UDC 547.27?  
678.643  
(088.8)

---

(72) Inventors: O. P. Gavrilova, L. I. Markelova, N. A. Nedolia, N. A. Nikitina,  
Kh. Kh. Nurkov, G. N. Petrov, E. E. Raidmaa, L. Ia. Rappoport,  
I. I. Trostianskaia, B. A. Trofimov, S. L. Figovskii, and V. A.  
Tsitokhtsev

(71) Applicant: -

---

**(54) ACETAL-CONTAINING DIGLYCIDYL ESTERS OF AROMATIC  
DIOLS AS BINDERS FOR PREPARING POLYMER MASTICS, SEALING  
COMPOUNDS AND COATINGS AND PROCESS FOR PREPARING SAME**

The present invention pertains to acetal-containing diglycidyl esters of aromatic diols not described in the literature and to a novel process for preparing same.



The compounds according to the present invention can be used as binders for preparing polymer mastics, sealing compounds and coatings.

Diglycidyl esters of diphenylol propane or alkyl resorcinols, which are used as binders for preparing polymeric sealing compounds and coatings, have been known [1].

The prior-art diglycidyl esters of bisphenols and diphenols are prepared by reacting the bisphenols or diphenols with an excess of the bifunctional epoxide compound, especially epichlorohydrin, in an alkaline medium at normal temperature [2].

The drawbacks of the process are its long duration, the presence of impurities (NaCl, epichlorohydrin) in the end product, which requires additional purification, the presence of a considerable amount of waste water, and the special operating conditions with highly toxic epichlorohydrin.

However, the prior-art diglycidyl esters do not meet all requirements imposed on the binders intended for this use for assuming this function because when they are cured with amines, these compounds yield three-dimensional rigid and solid polymers.

To enrich the selection of the diglycidyl esters which possess improved properties compared with the prior-art ones and can be used as a binder for preparing polymeric mastics, sealing compounds and coatings, acetal-containing diglycidyl esters of aromatic diols according to the general formula

..1

are proposed,

in which

..1a

R' is a lower alkyl,

R'' is ..1b

n equals 1-3.

The diglycidyl esters according to formula I are prepared by reacting bisphenol or [d]iphenol with vinyl glycidyl ester according to the formula

..2

in which n has the meaning given above, at a temperature of 20-50°C in the presence of an

organic perfluoric acid as the catalyst.

The end product yield reaches up to 98%.

The process according to the present invention is carried out in 3-40 minutes depending on the bisphenol and catalyst used. The catalyst is neutralized with a tertiary amine at the end of the process.

The process can be carried out according to the same method both intermittently and in a continuously operating apparatus. The preparation of similar compounds in continuously operating apparatus was not known.

**Example 1.** Preparation of 4,4-bis-methyl acetal ethoxy glycidyl phenyl propane according to the formula

..3

22.8 g of diphenylol propane and 31.8 g of vinyl glycidyl ester of ethylene glycol were charged into a flask equipped with a stirrer and a thermometer. At 20°C, 0.09 g of  $\text{CF}_3\text{COOH}$  were introduced. The reaction temperature increased to 80°C due to spontaneous heating, and the reaction was carried out for 10 minutes, after which 0.09 mL of triethylamine was added.

The acetal-containing glycidyl ester had the characteristics shown in Table 1.

Table 1

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	62.3	62.9
H	7.4	7.8
Epoxide group content, %	16.0	17.4
Vinyl group content, %	0.00	0.00
OH- group content, %	0.07	0.001
Molecular weight	497	503
Product yield, g	54	
Product yield, %	98	
Viscosity at 25°C, P	80	
Glass transition temperature, °C	-72	

**Example 2.** Preparation of 1,3-bis-methyl acetal ethoxy glycidyl 5-ethyl benzene according to the formula

..4

21.8 g of vinyl glycidyl ester of ethylene glycol were charged into a flask equipped with a stirrer and a thermometer and 10.2 g of a mixture of alkyl resorcinols containing 23% of OH-groups were dissolved in it. At 25°C, 0.15 g of  $C_3F_7COOH$  was introduced. The temperature rose to 64°C. The process was carried out for 40 minutes at 30°C, after which 0.1 mL of triethylamine was added.

The acetal-containing glycidyl ester obtained had the characteristics shown in Table 2.

Table 2

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	56.9	57.2
H	8.0	8.4
Epoxide group content, %	18.1	20
Vinyl group content, %	0.00	0
Hydroxyl group content, %	0.12	0
Molecular weight	362	[?]
Viscosity at 25°C, P	11	
Product yield, g	31.5	
Product yield, %	99	
Glass transition temperature, °C	75	

**Example 3.** Preparation of 1,3-bis-methyl acetal ethoxy glycidyl 5-methyl benzene according to the formula

..5

Ten g of 5-methyl resorcinol were dissolved in 25.6 g of vinyl glycidyl ester of ethylene glycol in a flask equipped with a stirrer and a thermometer. At 20°C, 0.2 g of  $\text{CF}_3\text{COOH}$  was added. The temperature rose to 78°C. The process was carried out for 15 minutes at 20°C, after which 0.2 mL of triethylamine was added to the system.

The acetal-containing epoxide oligomer based on alkyl resorcinols had the characteristics shown in Table 3.

Table 3

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	55.0	55.4
H	7.2	7.8
Epoxide group content, %	22.3	23
Vinyl group content, %	0.00	0.00
OH- group content, %	0.1	0.00
Molecular weight	392	398
Product yield, g	33.5	
Product yield, %	98	
Viscosity at 25°C, P	8	
Glass transition temperature, °C	-79	

**Example 4.** Preparation of 1,4-bis-methyl acetal ethoxy glycidyl benzene according to the formula

..6

Eleven g of hydroquinone were dissolved in 31.7 g of vinyl glycidyl ester of ethylene glycol in a flask equipped with a stirrer and a thermometer. At 20°C, 0.16 g of  $C_3F_7COOH$  was added. The temperature rose to 80°C. The process was carried out for 30 minutes without heating, after which 0.1 mL of triethylamine was added.

The acetal-containing glycidyl ester obtained had the characteristics shown in Table 4.

Table 4

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	53.8	54.4
H	7.8	8.04
Epoxide group content, %	21.3	22
Vinyl group content, %	0.00	0.00
Hydroxyl group content, %	0.05	0.00
Molecular weight	380	370
Yield, %	42.6	
Product yield, %	98	
Viscosity at 25°C, P	50	
Glass transition temperature, °C	-69	

**Example 5.** Preparation of dimethyl acetal ethoxy glycidyl diethyl glycol carbamate of *p*-xylylene according to the formula

..7

32.7 g of glycol carbonate were dissolved in 43.8 g of vinyl glycidyl ester of diethylene glycol at 80°C in a flask equipped with a stirrer and a thermometer, the mixture was cooled to 50°C, and 0.2 g of C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COOH was added. The temperature of the mixture rose to 90°C. The process was carried out for 10 minutes without heating, after which 0.2 mL of triethylamine was added to the reaction mixture.

The acetal-containing end product based on glycol carbonate had the characteristics shown in Table 5.

Table 5

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	51.7	52
H	7.2	7.7
	4.1	4.7
Epoxide group content, %	10.9	11.5
Vinyl group content, %	0.00	0.00
OH- group content, %	0.07	0.00
Molecular weight	675	674
Product yield, g	76.5	
Product yield, %	98	
Viscosity at 60°C, P	110	
Glass transition temperature, °C	-78	

**Example 6.** Preparation of 4,4-bis-methyl acetal diethoxy glycidyl diphenyl propane according to formula I, in which R = a and n = 2.

22.8 g of diphenylol propane and 41.4 g of vinyl glycidyl ester of diethylene glycol were charged into a flask equipped with a stirrer and a thermometer. At 20°C, 0.11 g of CF<sub>3</sub>COOH was introduced. The reaction temperature rose spontaneously to 80°C. The process was carried out for 10 minutes, after which 0.11 mL of triethylamine was added.

Yield: 64 g.

The 4,4-bis-methyl acetal diethoxy glycidyl diphenyl propane obtained had the characteristics shown in Table 6.

Table 6

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	64.9	65.2
H	7.5	8.0
Epoxide group content, %	11.0	11.8
Vinyl group content, %	0.00	0.00
OH- group content, %	0.10	0.00
Molecular weight	529	540
Viscosity at 25°C, P	9	
Glass transition temperature, °C	-75	

**Example 7.** Preparation of 4,4-bis-methyl acetal triethoxy glycidyl diphenyl propane.

Analogously to the conditions in Example 1, 22.8 g of diphenyl propane, 53.3 g of vinyl glycidyl ester of triethylene glycol and 0.15 g of  $\text{CF}_3\text{COOH}$  were mixed. The process was carried out for 20 minutes, after which 0.15 mL of triethylamine was added.

Yield: 76 g.

The 4,4-bis-methyl acetal triethoxy glycidyl diphenyl propane obtained had the characteristics shown in Table 7.



Table 7

Name	Found	Calculated
1	2	3
Content, %		
C	50.1	50.6
H	7.9	7.6
Epoxide group content, %	11.7	12.5
Vinyl group content, %	0.00	0.00
OH- group content, %	0.15	0.00
Molecular weight	557	570
Viscosity at 35°C, P	9	
Glass transition temperature, °C	-70	

The presence of acetal units in the molecules of the compounds according to the present invention leads to an increase in the elasticity of the polymers based on them and in their relative elongation at tear by 20% to 200%.

The introduction of the esters according to formula I into industrial resins based on bisphenols and diphenols (ED-22, EIS-1) in an amount of 20-40% also makes it possible to increase the impact strength of the polymer compositions. Mastic samples containing as the binders the industrial resins ED-20 and EIS-1 and the esters according to the present invention (resin ED-V-15.5 - compound according to formula I, in which R = a, resin EIS-B-22.3 - compound according to formula I, in which R = b and R' = CH<sub>3</sub>, and marshalite [silica flour - Tr.Ed.] as the filler in an amount of 140 parts by weight and xylylene diamine as the curing agent at the stoichiometric ratio) were prepared for testing.

The samples were prepared in a blade type mixer in 12 minutes at 20°C and were maintained at 20±2°C for 30 days.

Comparative data on the elasticity of the polymer compositions based on binders according to the present invention and on prior-art binders are shown in Table 8.

Table 8

No.	Parameters	Type of binder			
		Prior-art epoxide diane resin ED-20	Prior-art epoxide alkyl resorcinol resin EIS- 1	ED-V- 15.5 according to the present invention	EIS-V-22.3 (accord- ing to the present invention)
1	Tensile strength, MPa*	20.6	18.2	29.8	26.7
2	Relative elongation at tear, %	0.39	0.34	19.3	19.8
3	Internal stresses during curing on a concrete substrate, MPa	3.9	4.1 3.9	0.35	0.45
4	Wear of abrasive jets, cm <sup>3</sup> per minute	0.46	0.51	0.22	0.27
5	Water uptake in 24 hours, %	0.30	0.25	0.35	0.35
6	Specific impact strength, kPa/m	4.1	3.7	18.8	18.3

Remark: MPa - determination according to the Pascal method.

The data on the impact strength of the compositions based on the prior-art binders with the introduction of the binders according to the present invention (resin ED-V-15.5 and resin EIS-V-22.3) and of the compositions based on the prior-art epoxide polymers without the addition of the binders according to the present invention are shown in Table 9.

Xylylene diamine was used as the curing agent at the stoichiometric ratio. The curing conditions used for the compositions are analogous to those indicated; the exposure time was 30 days at 20+2°C.

Composition 1, parts by weight:

Resin ED-20	100
Marshalite	140

Composition 2, parts by weight:

Resin ED-20	70
Resin ED-V-15.5	30
Marshalite	140

The specific impact strength of Composition 1 was 3.9 kPa/m and that of Composition 2 was 11.4 kPa/m.

Composition 3, parts by weight:

Resin EIS-1	100
Marshalite	140

## Composition 4, parts by weight:

Resin EIS-1	60
Resin EIS-V-22	3-40
Marshalite	140

The specific impact strength of Composition 3 was 3.7 kPa/m and that of Composition 4 was 16.3 kPa/m.

## Claims

1. Acetal-containing diglycidyl esters of aromatic diols according to the general formula

..8

in which

..8a

R' is a lower alkyl,

R'' is ..8b

n is an integer equaling 1-3,

as a binder for preparing polymer mastics, sealing compounds and coatings.

2. Process for preparing acetal-containing diglycidyl esters of aromatic diols in accordance with claim 1, characterized in that bisphenol or diphenol is reacted with vinyl glycidyl esters according to the formula

..9

in which n has the meaning given above, at a temperature of 20-50°C in the presence of organic perfluoric acid as the catalyst, and the end product is subsequently isolated.

Reference Sources Taken Into Account  
in the Expert Examination:

1. Blagonravova, A. A. et al.: *Lakovyie epoksidnyie smoly* [Epoxy Varnish Resins], Moscow, "Khimiiia," 1970, p. 60.
2. U.S. Patent No. 2,585,115, Class 260-47.1, published 1945.

[Tr. Note: There is no Table 9 in document received]

